

-1- (JAPIO)  
AN - 87-120477  
TI - FILM FORMING DEVICE  
PA - (2000100) CANON INC  
IN - DEN, TORU; SUGATA, MASAO; KURIHARA, NORIKO; SUGATA,  
HIROYUKI; ANDO, KENJI; KAMIYA, OSAMU  
PN - 87.06.01 J62120477, JP 62-120477  
AP - 85.11.19 85JP-257845, 60-257845  
SO - 87.11.14 SECT. C, SECTION NO. 456; VOL. 11, NO. 349,  
PG. 70.  
IC - C23C-016/50  
JC - 12.6 (METALS--Surface Treatment)  
FKW - R004 (PLASMA)  
AB - PURPOSE: To control the region and form of plasma and  
to obtain a good film forming condition by impressing  
a voltage to a nozzle disposed in a film forming gas  
flow passage and forming an electric field between  
the nozzle and a plasma generator by the microwaves  
on the upper stream side thereof.  
CONSTITUTION: This film forming device is constituted  
by connecting a plasma chamber 4 disposed with the  
plasma generator 2 provided with a cavity resonator 6  
having a waveguide 8 and microwave introducing window  
7 and having an opening 9 and a film forming chamber  
5 disposed with a substrate 12 by the nozzle 1 of a  
5 disposed with a substrate 12 by the nozzle 1 of a  
reducing and expanding type. A non-film forming gas  
is supplied into the cavity resonator 6 of the

above-mentioned device and at the same time the  
microwaves are introduced therein to generate the  
plasma which is delivered from the opening 9. The  
plasma is supplied together with the film forming gas  
from a supply ring 10 via the nozzle 1 into the film  
forming chamber 5. The voltage is at the same time  
impressed from a power source 3 to the  
above-mentioned nozzle 1 to form the electric field  
between the plasma generator 2 on the upper stream  
side thereof and the nozzle 1. The plasma is thereby  
effectively converged and the good film formation is  
executed.

118/72-3

DE 2120477  
JUN 1987



1110

SCIENTIFIC LIBRARY TRANSLATION DIVISION

See attached translation

87-189858/27 CANON KK 19.11.85-JP-257845 (01.06.87) C23c-16/50 Chemical vapour deposition appls. - with reaction gas accelerating nozzle and bore between plasma and film deposition chamber C87-079356	M13 CANO 19.11.85 *J6 2120-477-A	M(13-E7)
--	--	----------

Nozzle, having a reduced and expanded bore, is between the plasma chamber and the film deposition chamber. The plasma originates in the plasma chamber, and is drawn out towards the nozzle inlet port by the electric field formed in the space between the plasma originator and the nozzle. The nozzle is applied to the electrical potential of alternative current or direct current.

USE - By this invention, the originated plasma domain and its shape are controlled arbitrary by the impressed potential, so the introduced reaction gas is uniformly and efficiently contacted to the plasma, resulting in superior quality deposition. (Spp Dwg.No.0/3)

© 1987 DERWENT PUBLICATIONS LTD.  
128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England  
US Office: Derwent Inc. Suite 500, 6845 Elm St. McLean, VA 22101  
Unauthorised copying of this abstract not permitted.

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑪公開特許公報(A) 昭62-120477

⑫Int.Cl.  
C 23 C 16/50

識別記号

厅内整理番号  
6554-4K

⑬公開 昭和62年(1987)6月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭発明の名称 皮膜装置

⑮特開 昭60-257845

⑯出願 昭60(1985)11月19日

⑰発明者	田 透	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑱発明者	首 田 正 夫	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑲発明者	栗 原 紀 子	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑳発明者	首 田 裕 之	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
㉑発明者	安 藤 謙 二	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
㉒発明者	神 谷 攻	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
㉓出願人	キヤノン株式会社	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
㉔代理人	弁理士 豊田 善雄	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	

明細書

1. 発明の名前

皮膜装置

2. 特許請求の範囲

1) 沸石に設けられた電圧印加可能なノズルの上流側に、ノズルとの間に電場を形成する、マイクロ波によるプラズマ発生装置を有することを特徴とする皮膜装置。

2. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、マイクロ波放電によるプラズマを利用した皮膜装置に関するもので、更に詳しくは、プラズマ及び皮膜ガスの利用効率の向上に関するもの。

[従来の技術]

従来、マイクロ波放電によるプラズマを利用した皮膜装置としては、空洞共振器を利用したダ

ラには触させて基板上に皮膜を行うようにしたもののが知られている。

[発明が解決しようとする問題]

しかしながら、電磁石による送り出しでは、送り出されるプラズマ流量を十分コントロールしにくく、皮膜ガスの接触にもじらを生じやすい問題がある。また、引き出されるプラズマの形状、例えばイオンやラジカルの濃度、種類等を制御することも困難で、皮膜ガスの種類に応じたプラズマのコントロールも困難である。

[問題点を解決するための手段]

上述問題点を解決するために本発明において採用された手段を、本発明の一実施例に対応する以下に説明すると、沸石に設けられた電圧印加可能なノズルの上流側に、ノズルとの間に電場を形成する、マイクロ波によるプラズマ発生装置を有する皮膜装置となることである。

[作用]

前面に形成された電極によって、ノズル1が向へと引き出される。そして、ノズル1に向かって形成された方向に向ってプラズマが引き出されるので、その引き出し方法を用いて、電極2、コイルすることができる。また、電極2との間にノズル1との距離も因りやすく、均一で垂直のない接続が可能となる。

一方、ノズル1に印加する電圧を、逆極性として正又は負電圧としたり、電極2を反対として正・負交互に印加できるようにすることによって、プラズマの形態を制御することができる。また、プラズマ発生装置2とノズル1の間に放電を生じさせることによって、プラズマの形状を保すこともできる。

#### 【実施例】

第1図に示されるように、プラズマ室4と底板5がノズル1を介して連通されている。

プラズマ室4内には、ノズル1の流入口1aと向する位置に、プラズマ発生装置2が設けられている。本実施例におけるプラズマ発生装置2

は、電子マイクロトロノルーム(ECR)を使ってプラズマを形成する空調共振器6を作るものとなっている。この空調共振器6は、プラズマを効率良く形成できるようECR条件を満たしたものであることを付記する。

空調共振器6の構成部には、例えば石英管のマイクロ波の由来を許す材料で形成されたマイクロ波導入窓7を介して微波管8が接続されている。また、空調共振器6内には、非活性ガスが供給されるようになっている。ここで非活性ガスとは、マイクロ波放電によってプラズマ化されるガスであって、それ自身のみでは活性化を生じないガスをいう。具体的には、例えばH<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、Ar等のガスである。

空調共振器6内に非活性ガスを供給すると共に、マイクロ波導入窓7を介してマイクロ波を導入すると、空調共振器6内にプラズマが形成され、これが前面の開口9から引き出されることになる。

空調共振器6の開口9とノズル1の流入口1a間

は、底板ガスを供給するための供給窓10が位置している。供給窓10は、多数の小孔を有する層状パイプで、底板ガスを、空調共振器6から引きされたプラズマに向って供給するものである。ここで底板ガスとは、活性化されることによって活性を生じるガスのことである。例えばジシランガスである。

ノズル1は、その流入口1aをプラズマ室4内に口させ、流出口1bを底板室5内に開口させて開口5を遮蔽させている。このノズル1には電極3が接続されていて、ノズル1とプラズマ発生装置2間に電極を形成できるようになっている。また、ノズル1のプラズマ発生装置2及び底板室5への取付部分には、各々絶縁体11が在りしておらず、絶縁部が設けられている。一方、プラズマ室4及び底板室5は各々アースされているものである。図示される電極3は、前後で、その正面をノズル1へ印加できるようになっているが、

プラズマ発生装置2で形成されたプラズマは、上記ノズル1とプラズマ発生装置2間の電極によって直接的にノズル1方向へと引き出され、これに供給窓10から底板ガスが供給される。そして、供給された底板ガスは、プラズマとは触して活性化されると共に、ノズル1を介して底板室5内へと噴出されることになる。

ノズル1としては、平行ノズルや先端ノズルでもよいが、第2図に拡大して示してあるように、縮小拡大ノズルであることが好ましい。この縮小拡大ノズルとは、流入口1aから徐々に開口面積が縮小されるのと並行となり、再び開口面積が拡大して流出口1bとなっているものをいう。

縮小拡大ノズルは、プラズマ室4の圧力P<sub>0</sub>と底板室5の圧力Pの圧力比P/P<sub>0</sub>と、のど部分の開口面積A<sub>0</sub>と流出口1bの開口面積Aとの比A/A<sub>0</sub>とを調節することによって、活性化されて噴出する底板ガスの流れを高速化できる。そして、プラズマ室4

の流れとなり、成膜ガスは噴出する。また、上記圧力比が臨界圧力比以下であれば、縮小ノズルの出口速度は超音速となり、成膜ガスを超音速にて噴出させることができる。

そこで、流れの速度を $u$ 、その圧における音速を $c$ 、流れの比熱比を $\gamma$ とし、流れを圧縮性の一次元流で断然膨張すると仮定すれば、流れの持続マッハ数 $M$ は、プラズマ密度 $\rho$ の圧力 $P_0$ と成膜室 $S$ の圧力 $P$ とから次式で定まり、特に $P/P_0$ が臨界圧力比以下の場合、 $M$ は1以上となる。

$$M = \frac{u}{c} = \left[ \left( \frac{P_0}{P} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] \frac{2}{\gamma-1} \quad \dots (1)$$

尚、音速 $c$ は局所温度を $T$ 、気体定数を $R$ とする。次式で求めることができる。

$$c = \sqrt{\gamma R T}$$

また、流出口 $1b$ の開口面積 $A$ 及びのど部 $1c$ の開口面積 $a$ とマッハ数 $M$ には次の関係がある。

$$\frac{A}{a} = \frac{1}{M} \left[ \frac{2}{\gamma-1} \left( 1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \right) \right]^{\frac{1}{\gamma-1}} \quad \dots (2)$$

又て、イタスチャードの圧力 $P_0$ と成膜室 $S$ の圧力 $P$ の圧力比 $P/P_0$ によって(1)式から定まるマッハ数 $M$ に応じて開口面積比 $A/a$ を定めたり、 $A/A'$ によって(2)式から定まる $M$ に応じて $P/P_0$ を算定することによって、縮小ノズルから噴出する成膜ガスを過正膨胀として噴出させることができる。このときの流れの速度 $u$ は、次の(3)式によつて求めることができる。

$$u = M \sqrt{\gamma R T} \left( 1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \quad \dots (3)$$

上述のような超音速の過正膨胀として成膜ガスを一定方向へ噴出させると、成膜ガスは噴出直後の噴出断面をほぼ保しながら噴出し、ビーム化される。これによつて成膜ガスは、最小限の拡散で成膜室 $S$ 内の空間中を、成膜室 $S$ の壁面との干涉のない空間的に独立状態で、かつ超音速で噴出されることになる。

ノズル $1$ として縮小縮大ノズルを用いる場合、第2図(a)に示されるように、流出口 $1b$ 位置で内周面が中心軸に対してほぼ平行になっていることが好ましい。これは、噴出される成膜ガスの流れ方向が、流出口 $1b$ 内周面の方向によって角度を交換るので、できるだけ平行流にさせやすくするためである。しかし、第2図(b)に示されるように、のど部 $1c$ から流出口 $1b$ へ至る内周面の中心軸に対する角度 $\alpha$ を、7°以下好ましくは5°以下とすれば、割離現象を生じにくく、噴出する成膜ガスの流れはほぼ均一に維持されるので、この場合はことさら上記のように平行にしなくてよい。平行部の底板を省略することにより、縮小縮大ノズルの作製が容易となる。また、縮小縮大ノズルを第2図(c)に示されるような逆のものとすれば、スリット状に成膜ガスを噴出させることができる。

ここで、前記割離現象とは縮小縮大ノズルの内周面が中心軸に対して平行にならぬ場合に生じる現象である。

が不均一になる現象をいい。噴出流が高速になるほど生じやすい。前述の角度 $\alpha$ は、この割離現象防止のために、縮小縮大ノズルの内面化上げ精度が劣るものほど小さくすることが好ましい。縮小縮大ノズルの内面は、JIS B 0601に定められる、表面化上げ精度を表す逆三角形マークで三つ以上、底邊には四つ以上が好ましい。特に、縮小縮大ノズルの拡大部における割離現象が、その他の成膜ガスの流れに大きな影響があるので、上記化上げ精度を、この拡大部を重点にして定めることによって、縮小縮大ノズルの作製を容易にできる。また、やはり割離現象の発生防止のため、のど部 $1c$ には前らかなる曲面とし、新規な曲面 $B$ における曲率半径が $\infty$ とならないようにする必要がある。

縮小縮大ノズルの材料としては、例えば、ステンレススチールその他の金属の他、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン等の合成樹脂、セラミック等が、次第に多く用いることができる。

加工性、真空蒸山におけるガス脱脂は  
確めて行えはよい。また、縮小状態ノアル  
の内面に、活性遮離ガスの付着・反応を生じにく  
い材料をイッキ又はコートすることもできる。且  
て例としては、ポリフル化エチレンのコート下を  
上げることができます。

四小孔大ノズル1の長さは、気泡の大きさによって任意に定めることができる。ところで、図2で述べたように、大ノズル1を設置するときに、キャリアガス・酸素・CO<sub>2</sub>混合ガスは、供給する熱エネルギーが運動エネルギー及び潜熱粒子は、供給する熱エネルギーが運動エネルギーへと変換される。そして、特に過音速で噴出する場合、熱エネルギーは速しく小さくなつて潜熱を用いたとしてもできる。このような低速化を利用して、活性化した生成ガスのエネルギーを固定化して噴出させることも可能である。図5内には、ノズル1の出口16と相対する位置に盛体12が設けられている。従って、ノズル1から噴出する活性化した生成ガスはこの盛体内に衝突し、盛体12上に生成される。また、液面には、例えば真空ポンプ等では示されており、

七八ノズル内に圧縮ガスを供給する場合、流れを止まないよう、供給位置はのど風口と流入口は同じ位置とすることが好ましい。

三四の効果

く発明によれば、プラズマ発生装置から引き出されるプラズマの質並びにその性質を制御でき、成膜に適した状態のプラズマに单一に依りて、良好な成膜性を有することができる。良好な成膜性を有するものである。

画面の構成と説引

3.1図は本発明の一定施例を示す没頭図、(a)～(c)は各々ノズルの形状例を示す図、第3図(a)、(b)は各々他のプラスチック発生装置を示す図である。

：ノズル、14：流入口、15：流出口、  
 16：のど島、2：プラズマ発生装置、  
 3：電極、4：プラズマ室、5：成膜型  
 空出気装置、7：マイクロ波导入部

溶射ガスや吹き飛ばされたガス等は直に噴出される。  
 ところで、ノズル1を縮小膨大ノズルとして、  
 ラズマ室1の圧力P1と放散室5の圧力P2の圧力比  
 $P1/P2$ と、のど島1cの出口面積A1と放散口16の出口  
 面積との比A1/A2との関係を直立に固定すれば、ノ  
 ズル1から噴出される放散ガスはビームとなって  
 膨張室12へ衝突する。従って、放散室5内への放散  
 ガスの飛散を防止しやすく、放散室5内面への飛  
 散ガスによる放散ガスの飛散を防止できる。  
 竹石による放散ガスの飛散を防止できる。

竹村による底波カットの構造は、第3図(a)に示す  
プラズマ発生装置2としては、第3図(a)に示す  
ように、母板8にマイクロ波導入窓7を  
介してスロットアンテナ13を設け、このスロット  
アンテナ13をプラズマ室内4内に突出させたものと  
してもよい。また、(b)に示されるように、上記  
スロットアンテナ13に代えてホーンアンテナ14を  
用けることもできる。

また、本実施例においては、液化ガスを供給するノズル1の直前にノズル1の直前に供給しているが、ノズル1を介してノズル1の直前に供給するが、液化ガスはノズル1内又はノズル1の直後に供給してノズル1と接触させることもできる。特に細小

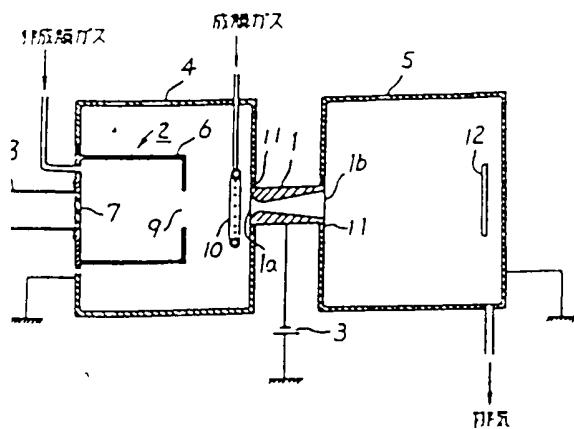
12. 3月21日テナ.

## 14. ホーンアンテナ・

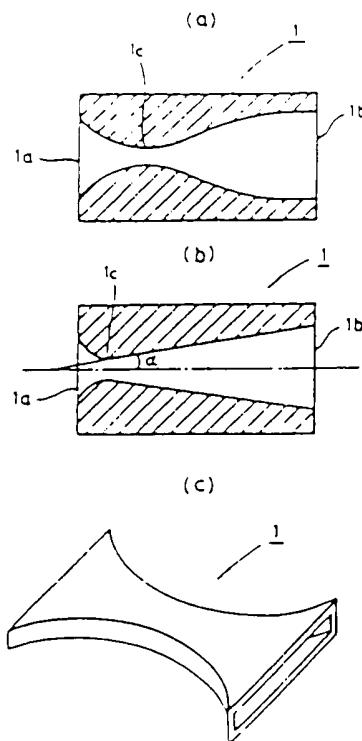
主創人 キヤノン株式会社

卷之五

第1図

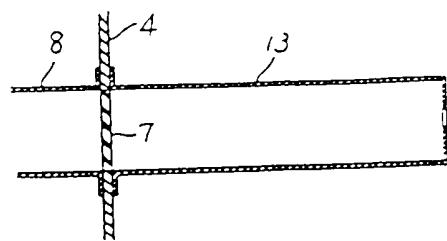


第2図

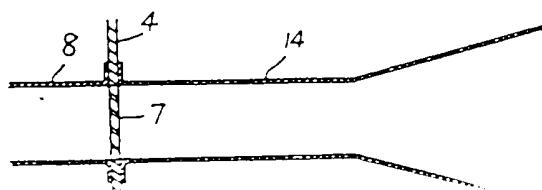


第3図

(a)



(b)



PTO 89-1110

Japanese Kokai Patent No.  
Sho 62[1987]-120477

FILM-FORMING DEVICE

Tohru Den et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
WASHINGTON, D.C. FEBRUARY 1989

Code: PTO 89-1110

JAPANESE PATENT OFFICE  
PATENT JOURNAL

KOKAI PATENT NO. SHO 62[1987]-120477

Int. Cl.<sup>4</sup>: C 23 C 16/50  
Sequence Nos. for Office Use: 6554-4K  
Application No.: Sho 60[1985]-257845  
Application Date: November 19, 1985  
Publication Date: June 1, 1987  
No. of Inventions: 1 (Total of 5 pages)  
Examination Request: Not requested

FILM-FORMING DEVICE

[Seimaku sochi]

Inventors: Tohru Den et al.  
Applicant: Canon K.K.

[There are no amendments to this patent.]

Claims

A film-forming device characterized by the fact that a device which forms plasma by microwaves which is used to form an electrical field between a nozzle is arranged at the upper flow

Code: PTO 89-1110

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT JOURNAL

KOKAI PATENT NO. SHO 62[1987]-120477

Int. Cl.<sup>4</sup>: C 23 C 16/50  
Sequence Nos. for Office Use: 6554-4K  
Application No.: Sho 60[1985]-257845  
Application Date: November 19, 1985  
Publication Date: June 1, 1987  
No. of Inventions: 1 (Total of 5 pages)  
Examination Request: Not requested

FILM-FORMING DEVICE

[Seimaku sochi]

Inventors: Tohru Den et al.  
Applicant: Canon K.K.

[There are no amendments to this patent.]

Claims

A film-forming device characterized by the fact that a device which forms plasma by microwaves which is used to form an electrical field between a nozzle is arranged at the upper flow

side of a potential applicable nozzle installed at a flow passage.

Detailed explanation of the invention

Industrial application field

This invention pertains to a film-forming device which utilizes plasma formed by discharged microwaves; in further detail, this invention pertains to the improved utilization of the plasma and film-forming gas.

Conventional technologies

According to a conventional film-forming device which utilizes plasma formed by discharged microwaves, a device which sends plasma formed by a plasma-forming device utilizing a hollow resonator to a film-forming chamber using an electromagnet, then contacts a film-forming gas with said plasma to form a film on a substrate in said chamber, is known.

Problems to be solved by the invention

However, according to the above-explained method of sending plasma with the electromagnet, it is difficult to sufficiently control the plasma domain which is sent out, and presents problems such as uneven contact being made with the film-forming gas. It is difficult to control the plasma format, for example, the density or type of ion or radical; control over the plasma according to the type of film-forming gas is also difficult.

### Means to solve the problems

When a measure which may be used by this invention to solve the above-explained problems is explained in reference to Figure 1 showing one application example of this invention, it pertains to a film-forming device having plasma-generating device (2) which forms plasma by microwaves and forms an electrical field between nozzle (1) at the upper flow side of potential applicable nozzle (1) arranged at the flow passage.

### Action

The plasma formed by plasma generator (2) is drawn in the nozzle (1) direction by the electrical field formed between nozzle (1) which is installed at the lower flow side and said plasma generator (2). Because plasma is drawn in a limited direction such as toward the nozzle, it is easy to control the domain of said drawing. As a result, contact of the plasma and film-forming gas may also be easily achieved to enable a uniform contact with no waste.

On the one hand, by designing the voltage applied to nozzle (1) to be either positive or negative with DC power supply (3), or to alternately apply positive and negative voltage with AC power supply (3), it is possible to control the format of said plasma. It is also possible to accelerate said plasma formation by initiating a discharge between plasma-forming device (2) and nozzle (1).

### Application examples

As shown in Figure 1, plasma chamber (4) and film-forming chamber (5) are connected via nozzle (1).

Within said plasma chamber, plasma-forming device (2) is arranged at the opposite position to flow inlet (1a) of nozzle (1). Plasma-forming device (2) used in this application example is a device equipped with hollow resonator (6) which forms plasma using an electrocyclotron resonance (ECR). Hollow resonator (6) is preferable providing that it meets the ECR conditions so it can provide efficient plasma formation.

At the back wall part of hollow resonator (6), for example, wave guide (8) is connected via microwave guide window (7) made of material, such as quartz, which allows transmission of microwaves. It is designed so that a non film-forming gas is supplied to hollow resonator (6). The non-film-forming gas referred to at this time is the gas which is converted to plasma by microwave discharge and refers to the gas which shows no film-forming capacity as is. More concretely, it refers to, for example, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, or Ar gas.

When said non-film-forming gas is supplied to hollow resonator (6) while microwaves are induced via microwave guide window (7), plasma may be formed in hollow resonator (6); this is drawn out of opening (9) arranged at the front panel.

Between opening (9) and flow inlet (1a) of nozzle (1) of hollow resonator (6), supply ring (10) which is used to supply the film-forming gas is arranged. Supply ring (10) is a ring-shaped pipe having many small holes; this is used to supply film-forming gas to the plasma which is drawn out of hollow resonator (5). The film-forming gas referred to at this time is

the gas which exhibits a film-forming capacity when activated; as such gas, for example, disilane gas may be mentioned.

Flow inlet (1a) of nozzle (1) opens to plasma chamber (4) and opens flow outlet (1b) to the film-forming chamber to connect both chambers (4) and (5). To this nozzle (1), power supply (3) is connected to form an electrical field between nozzle (1) and plasma-forming device (2). At each attachment region of plasma chamber (4) and film-forming chamber (5) of nozzle (1), insulating material (1) is installed for electrical insulation; on the other hand, plasma chamber (4) and film-forming chamber (5) are electrically grounded. Power supply (3) shown in the figure is of direct current; that positive voltage is applied to nozzle (1); however, it is also allowable to apply negative voltage to the nozzle, or power supply (3) may be of alternate current.

The plasma formed by plasma-forming device (2) is actively drawn toward the nozzle (1) direction by the electrical field created between above-explained nozzle (1) and plasma-forming device (2); a film-forming gas is supplied to this from supply ring (10). The film-forming gas supplied is activated when it comes in contact with plasma; at the same time, it is sprayed into film-forming chamber (5) via nozzle (1).

As for above-explained nozzle (1), although it may be of a parallel nozzle or a narrow-tip nozzle, as shown in Figure 2 with an enlarged view, it is preferable when it is of a nozzle having a reduced and enlarged bore. This nozzle having a reduced and enlarged bore is the nozzle designed to gradually reduce its aperture area from flow inlet (1a) to form neck region (1c), then its aperture area is again enlarged to form flow outlet (1b).

According to the above-explained nozzle having a reduced and enlarged bore, by adjusting pressure ratio  $P/P_{\infty}$  of pressure  $P_{\infty}$  of

plasma chamber (4) and pressure P of film-forming chamber (5), as well as ratio A/A' of open area A' of neck region (1c) and open area A of flow outlet (1b), it is possible to accelerate the flow rate of the film-forming gas which is activated and sprayed. When pressure ratio P/P<sub>0</sub> of plasma chamber (4) and film-forming chamber (5) is greater than the critical pressure ratio, the outlet flow speed of the nozzle having a reduced and enlarged bore becomes slower than subsonic speed, and the film-forming gas is sprayed at reduced speed.

At this time, when the flow speed is identified as u [sic; possibly  $\mu$ ], and the speed of sound at that point as a, specific heat ratio  $\gamma$  of the flow assumes that the flow has an adiabatic expansion with compressive one-dimensional flow and Mache M derived by the flow is determined by the following equation based on pressure P<sub>0</sub> of plasma chamber (4) and pressure P of film-forming chamber (5); in particular, when P/P<sub>0</sub> happens to be lower than the critical pressure, M becomes greater than 1:

$$M = \frac{u}{a} = \left[ \left( \frac{P_0}{P} \right)^{\frac{1}{\gamma}} - 1 \right]^{-\frac{2}{\gamma-1}} \quad \dots (1)$$

When the local temperature is identified as T and the gas constant as R, speed of sound a may be derived by the following equation:

$$a = \sqrt{\gamma R T}$$

The open area of flow outlet (1b), open area A' of neck region (1c), and Mache M have the following relationship:

$$\frac{A'}{A} = \frac{1}{M} \left[ \frac{2}{\gamma+1} \left( 1 + \frac{\gamma-1}{2} M \right) \right]^{-\frac{1}{\gamma-1}} \quad \dots (2)$$

As a result, it is possible to spray the film-forming gas at an appropriate expansion flow from a nozzle having a reduced and enlarged bore when open area ratio  $A/A'$  is determined according to Mache M derived by equation (1) based on pressure ratio  $P/P_0$  of pressure  $P_0$  of plasma chamber (4) and pressure  $P$  of film-forming chamber (5); or by adjusting  $P/P_0$  according to the M value determined by equation (2) based on  $A/A'$ . Flow speed  $u$  at this time may be derived from the following equation (3):

$$u = M \sqrt{\gamma R T} \left( 1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad \dots (3)$$

When the film-forming gas is sprayed in the above-explained appropriately expanded flow at ultrasonic speed in a set direction, said film-forming gas would immediately proceed straight while maintaining its spray-flow sectional plane in almost the same shape as that at the starting time of the spraying, forming a beam shape. By doing so, the film-forming gas may be sprayed out at ultrasonic speed while in a spatially independent state in a space within film-forming chamber (5) without any interference from the wall surface of film-forming chamber (5).

When a nozzle having a reduced and enlarged bore is used as nozzle (1), as shown in Figure 2 (a), it is preferable when the inner circumferential surface is set to be almost parallel to the center axis at the flow outlet (1b) position. This is to aid in achieving a parallel flow as best as possible because the flow direction of the film-forming gas which is sprayed is easily affected by the direction of inner circumferential surface of flow outlet (1b). However, as shown in Figure 2 (b), when angle  $\alpha$  (2) against the center axis of the inner circumferential surface from neck region (1c) to flow outlet (1b) is set at less

than  $7^\circ$ , or more preferably, less than  $5^\circ$ , it is difficult to initiate a peeling phenomenon, and because the film-forming gas flow which is sprayed is maintained in almost a uniform state, there is no particular need to set the flow parallel as explained above. When the forming of the parallel part explained above may be omitted, preparation of the nozzle having a reduced and enlarged bore becomes easy. When said nozzle having a reduced and enlarged bore is set as a rectangular shape as shown in Figure 2 (c), it is possible to spray the film-forming gas in a slit form.

As for the term "peeling phenomenon" referred to above, it indicates the phenomenon of nonuniform flow when protrusions and such are present within said nozzle having a reduced and enlarged bore forming a border layer between the inner surface of the nozzle having a reduced and enlarged bore and the flowing fluid; this phenomenon is more prominent when the fluid is sprayed at a higher speed. As for above-explained angle  $\alpha$  (2), in order to prevent this peeling phenomenon, it is preferable when it is held at a smaller rate in the case of a less accurate inner surface finish of said nozzle having a reduced and enlarged bore. The inner surface of the nozzle having a reduced and enlarged bore is preferably higher than a 3 reverse-triangular-shaped marking, or more preferably, higher than 4 markings according to the surface finish accuracy specified by JIS B 0601. In particular, because the peeling phenomenon at the enlarged part of said nozzle having a reduced and enlarged bore significantly affects the film-forming gas flow afterwards, it is possible to achieve an easy preparation of said nozzle having a reduced and enlarged bore by focusing on this enlarged part. In order to prevent said peeling phenomenon, it is also necessary to provide a smooth curved surface of neck region ( $\alpha$ ) so that the micro-coefficient

of the changes in the sectional area would not become infinite ( $\infty$ ).

As for the material for said nozzle having a reduced and enlarged bore, for example, besides iron, stainless steel, and other metals, synthetic resins such as acryl resin, polyvinyl chloride, polyethylene, polystyrene, or polypropylene, as well as ceramic material, quartz, or glass may be used. Selection of such material may be based on their non-reactivity with the active film-forming gas formed, the processability, and the gas-discharging properties in a vacuum system. It is possible to either plate or coat such material which does not easily allow adhesion or reaction with the active film-forming gas at the inner surface of said nozzle having a reduced and enlarged bore. As for its concrete example, coating with polyethylene fluoride may be mentioned.

The length of said partially reduced and enlarged nozzle (1) may be optionally determined according to the size of the device and such. The heat energy retained by the carrier gas and microfine particles are converted into kinetic energy when flowing through said nozzle having reduced and enlarged bore (1). In particular, when it is sprayed at ultrasonic speed, the heat energy becomes extremely small, and this may be held in a supercooled state. It is also possible to fix the energy of the activated film-forming gas to be sprayed utilizing the above-explained low-temperature state. In film-forming chamber (5), substrate (12) is arranged at the position opposite to flow outlet (1b) of nozzle (1). As a result, the activated film-forming gas which is sprayed from nozzle (1) collides against this substrate to form a film on said substrate (12). Said film-forming chamber (5) is exhausted by a vacuum pump and

such, and the excess gas or reaction gas is immediately exhausted.

When a nozzle having a reduced and expanded bore is used as nozzle (1) to adjust the relationship of pressure ratio  $P/P_0$  of pressure  $P_0$  of plasma chamber (4) and pressure  $P$  of film-forming chamber (5), as well as open area ratio  $A/A'$  of open area  $A'$  of neck region (1c) and open area  $A$  of flow outlet (1b) in an appropriate manner, the film-forming gas which is sprayed from nozzle (1) may be collided against substrate (12) in a beam form. As a result, it is easy to prevent from said film-forming gas scattering within film-forming chamber (5) to prevent any waste of the film-forming gas due to filmy adhesion to the inner surface of film-forming chamber (5).

As shown in Figure 3 (a), the plasma-forming device may be constructed of slot antenna (13) arranged at wave guide (8) via microwave guide window (7) to protrude slot antenna (13) into plasma chamber (4). As shown in Figure 3 (b), it is possible to arrange horn antenna (14) in the place of above-explained slot antenna (13).

According to this invention's application example, the film-forming gas is supplied via supply ring (10) immediately before nozzle (1); it is also possible to supply said film-forming gas either to nozzle (1) or immediately after nozzle (1) to allow contact with the plasma. In particular, when the film-forming gas is supplied to the nozzle having a reduced and expanded bore, it is preferable when said supplying position is located at an accelerating region between neck part (1c) and flow inlet (1a) so as not to disturb the flow.

### Effect of this invention

According to this invention, because it is possible to control the domain and format of the plasma drawn out of the plasma-forming device, it is possible to contact the film-forming gas with plasma in a uniform state suitable to provide a good film-forming state.

### Brief explanation of the figures

Figure 1 shows an explanatory view of one application example pertaining to this invention; Figures 2 (a) through (c) show format examples of nozzles having a reduced and expanded bore; Figures 3 (a) and (b) show other plasma-forming devices.

1: Nozzle, 1a: Flow outlet, 1b: Flow inlet, 1c: Neck region,  
2: Plasma-forming device, 3: Power supply, 4: Plasma  
chamber, 5: Film-forming chamber, 6: Hollow resonator, 7:  
Microwave guide window, 8: Wave guide, 9: Opening, 10:  
Supply ring, 11: Insulating material, 12: Substrate, 13:  
Slot antenna, 14: Horn antenna

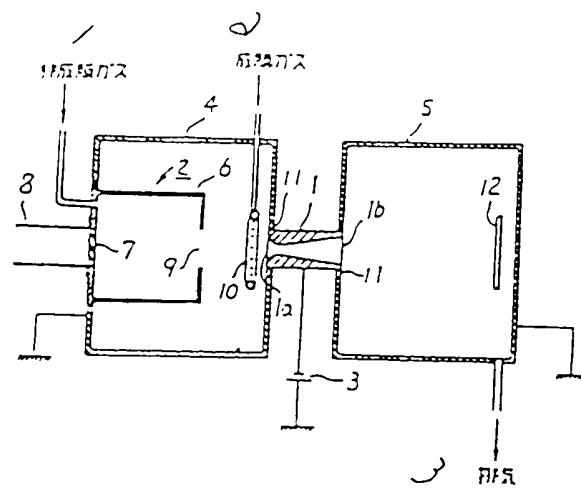


Figure 1.

Key:

- 1: Non film-forming gas
- 2: Film-forming gas
- 3: Exhaust

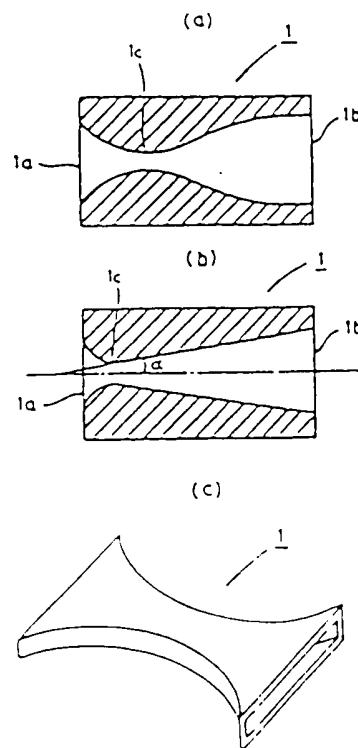


Figure 2.

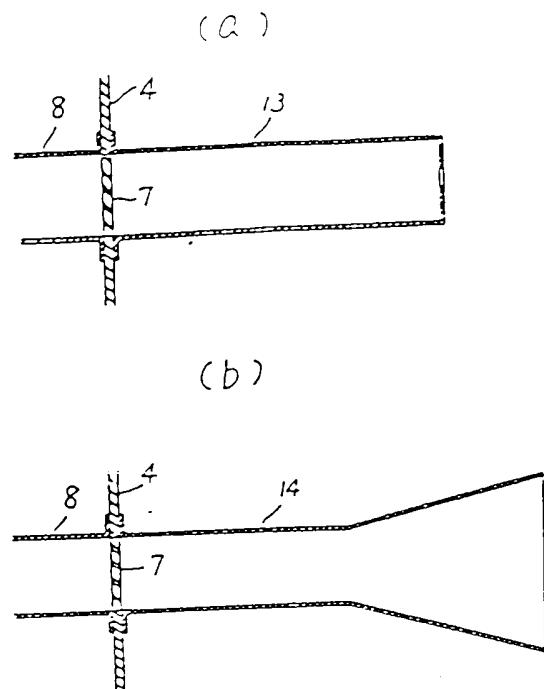


Figure 3.